

海泡石中水的红外光谱及其 结构稳定性的指示作用*

宋功保¹ 张建洪² 郭颖² 万朴¹ 彭同江¹ 董发勤¹

(1. 西南工学院矿物材料研究所, 绵阳 621002; 2. 中国地质大学材料学院, 北京 100083)

主题词 海泡石 红外谱图 结构水 结晶水 沸石水 吸附水 归属 结构稳定性

提 要 在仔细分析海泡石中水的红外谱图特点的基础上, 本文对其结构水(OH)、结晶水(OH₂)、沸石水(H₂O)吸收带进行了逐个归属, 并对比分析了热液型和沉积型海泡石谱图的差异。通过分析热处理海泡石样品红外谱图, 发现热处理过程中谱图的变化特征与热相变过程能很好地吻合, 论证了海泡石中水的红外光谱具有指示结构稳定性的作用。

1 前 言

海泡石是一种重要的非金属矿物, 其晶体结构(图1)^[1]可以看作是由三条辉石式单链构成的2:1结构带, 该结构带具有连续的硅氧四面体层。其中, 每个硅氧四面体共用三个角顶与相邻的三个四面体相连。四面体中活性氧指向沿b轴周期性地倒转, 因此形成了大小固定并平行于链的开口通道。

由图1可以看出, 海泡石中的水以三种形式存在, 其中结构水(OH)位于硅氧四面体构成的六方网环中心, 参与八面体配位; 结晶水(OH₂)位于孔道壁上, 受Mg²⁺离子束缚, 参与八面体配位; 沸石水(H₂O)为进入结构通道的水分子。

2 实验与结果

2.1 样品采集及处理

本文样品分别采自安徽全椒、湖北广济、河南内乡、湖南浏阳。其中, 全椒(QJ-13、QJ-18)、广济(GS-02)、内乡(HN-02)海泡石均为热液型纤维状海泡石, 其伴生矿物为颗粒状方解石、石英。浏阳海泡石(SN3、QJS)为粘土状海泡石, 伴生矿物为粘土状滑石、石英。根据样品的特点, 采取了两种不同的选纯方法。对于纤维状样品, 经手选后再在双目镜下仔细挑选; 对于粘土状样品, 首先破碎、过60目筛, 浸泡24小时后用电动搅拌机搅拌1小时, 静置24小时, 然后抽取上层颜色均一的悬浮液, 在LXJ-II型高速离心沉降机上用离心沉降法反复多次离心提纯。

* 本文为国家自然科学基金资助项目(49502025)和国家建材行业基金资助项目(96-J-19)的部分成果
第一作者简介 宋功保, 男, 1966年生, 中国地质大学(北京)矿物学博士生, 研究方向为晶体化学及应用矿物学。

收稿日期 1998-11-11, 改回日期 1999-01-20

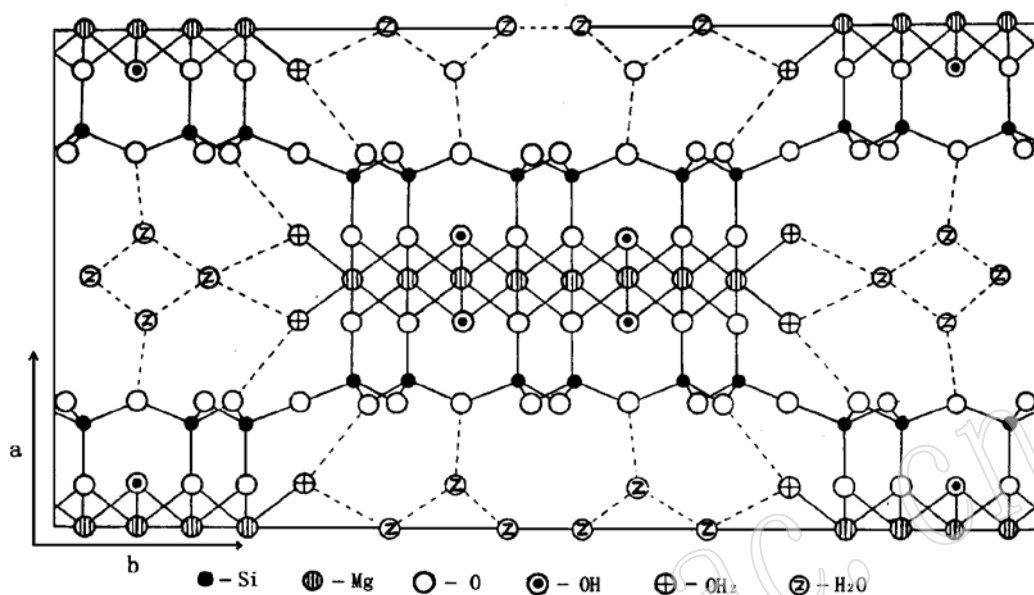


图 1 海泡石晶体结构示意图(据参考文献[1])

Fig. 1 Crystal structure of sepiolite (from reference [1])

2.2 实验与结果

(1) 化学成分分析

本文对上述 6 个样品进行了化学全分析, 结果见表 1。

表 1 海泡石的化学成分

Table 1 Chemical composition of sepiolite

成分	QJ- 13	QJ- 18	GS- 02	HN- 02	SN3	QJS
SiO ₂	59.76	61.09	61.17	60.77	58.21	60.68
Al ₂ O ₃	0.15	0.25	0.12	0.17	10.45	4.50
CaO	0.59	0.17	0.09	0.50	0.69	0.09
MgO	26.57	26.80	27.88	28.02	17.66	23.63
Fe ₂ O ₃	1.62	1.62	0.13	0.06	2.70	1.25
FeO	0.53	0.51	0.03	0.03	0.03	0.03
K ₂ O	0.05	0.05	0.00	0.00	0.85	0.39
Na ₂ O	0.04	0.10	0.02	0.04	0.08	0.14
MnO	0.04	0.04	0.01	0.00	0.05	0.00
TiO ₂	0.03	0.14	0.07	0.00	0.33	0.20
Cr ₂ O ₃	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.01
烧失量	10.21	8.88	10.01	10.69	6.95	7.93
其它	0.00	0.00	0.00	0.00	0.12	0.06
总和	99.59	99.65	99.53	100.28	98.14	98.91
H ₂ O ⁺	9.45	8.59	9.38	9.66	6.42	7.24
H ₂ O ⁻	10.88	12.88	10.80	10.84	12.56	12.86

注: 其它为 NiO、BaO、CuO 之和。“总和”以上结果是 105℃ 条件下烘干样品的测试分析结果; “H₂O⁺”和 “H₂O⁻”是自然风干样品的测试分析结果。测试单位: 四川省地质矿产局测试中心

从表 1 可以看出, 比较而言, 热液型纤维状海泡石(QJ- 13、QJ- 18、GS- 02、HN- 02) 的 MgO 含量高(26. 57%~ 28. 02%)、Al₂O₃ 含量低(0. 12%~ 0. 25%), 沉积型粘土状海泡石的 MgO 含量低(17. 66%~ 23. 63%)、Al₂O₃ 含量很高(4. 50%~ 10. 45%), 两者有明显区别。热液型和沉积型海泡石中水的含量也有不同, 热液型海泡石 H₂O⁺ 含量(8. 59%~ 9. 66%) 较高、H₂O⁻ 含量(10. 80%~ 12. 88%) 偏低, 沉积型海泡石 H₂O⁺ 含量(6. 42%~ 7. 24%) 偏低、H₂O⁻ 含量(12. 56%~ 12. 86%) 较高。

(2) 红外光谱分析

在前人研究的基础上, 作者采用西南工学院 PE- 983G 型红外分光光度计, 对以上 6 个样品进行了红外光谱分析, 实验条件为 KBr 压片, 样重 2mg。结果见表 2、图 2。

表 2 海泡石中水的红外谱带位置及其归属

Table 2 Frequencies and assignments of infrared bands of water in sepiolite

范围	cm ⁻¹	红外谱带归属	QJ- 18	QJ- 13	HN- 02	GS- 02	SN3	QJS
高频区	3700~ 3000	$\nu_{\text{Mg-OH}}$	3686w	3680w	3680w	3679w	3680vw	3679vw
		$\nu_{\text{Al-OH}}$	3611sh	3625sh	3602sh	3625m	3602m	3613w
		ν_{OH_2}	3572s	3560s	3572s	3562s	3558m	3558m
		$\nu_{\text{氢键}}$	3257sh	3260w	3250sh	3260w	3249vw	3271wsh
		$\nu_{\text{H}_2\text{O}}$	3415s	3404s	3414s	3391s	3426s	3418s
中频区	1700~ 1600	$\delta_{\text{H}_2\text{O}}$	1662s	1659s	1664s	1658s	1670w	1658s
		δ_{OH_2}	1630w	1615sh		1631w	1642w	
低频区	700~ 600	$\rho_{\text{Al-OH}}$	689s	693s	690s	690s	688m	690m
		$\rho_{\text{Mg-OH}}$	642s	644s	642s	644s	649w	646w

注: ν —伸缩振动; δ —弯曲振动; ρ —摆动; s—强; m—中等; w—弱; sh—肩; vw—很弱; wsh—弱肩

2.3 结果分析

海泡石中水的 IR 谱共有 8~ 9 个吸收带(表 2), 它们应分属于结构水(OH)、结晶水(OH₂)、沸石水(H₂O)的吸收带。具体归属讨论如下:

海泡石和滑石都是 2: 1 型层状硅酸盐, 而且都是 Mg 的三八面体型层状硅酸盐, 两者的基本结构单元是相似的, 因此, 两者结构中结构水(OH)周围的环境是非常相似的。参考滑石中结构水(OH)谱带的归属^[2], 本文把 3680cm⁻¹ ± 3625cm⁻¹ 的吸收带归属为海泡石结构中结构水 OH 的红外伸缩振动带 ν_{OH} 。海泡石的化学成分研究结果^[3]表明: 海泡石结构中八面体阳离子普遍存在 Al 替代 Mg, 根据“八面体阳离子 Al 比 Mg 电价高, 半径小, 对 OH 的氧有较大的静电引力, 以至 O-H 键长增大, 其 $\nu_{\text{Al-OH}}$ 较 $\nu_{\text{Mg-OH}}$ 频率低, 而 ρ_{OH} 频率则相反”^[2]的原理, 本文将 3680cm⁻¹ ± 3625cm⁻¹ 吸收带分别归属为 $\nu_{\text{Mg-OH}}$ 、 $\nu_{\text{Al-OH}}$; 并根据滑石的 OH 摆动带稳定地出现在 670 cm⁻¹ 附近, 将 689 cm⁻¹ ± 644 cm⁻¹ 两低频吸收带归属为 $\rho_{\text{Al-OH}}$ 、 $\rho_{\text{Mg-OH}}$ 。

在 IR 谱的 3400~ 3440 cm⁻¹ 和 1640~ 1660cm⁻¹ 处都有十分明显的吸收带, 它们在其他粘土矿物中也有出现^[4-7], 主要与海泡石中的沸石水以及 KBr 吸附水有关, 应分别属于海泡石沸石水与 KBr 吸附水的伸缩振动和弯曲振动吸收带的复合带^[2]。

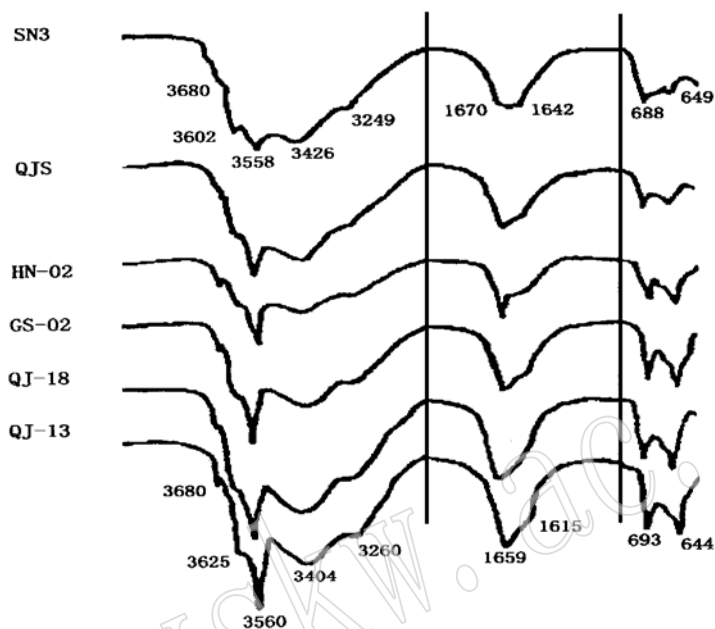


图 2 海泡石结构中水的红外光谱图

Fig. 2 Infrared spectrum of water in sepiolite

测试单位及测试者: 西南工学院 宋功保

前人^[8~11]将 IR 谱中的 3560 cm^{-1} 归属为结晶水的伸缩振动带 ν_{OH_2} , $1615\sim 1630\text{ cm}^{-1}$ 吸收带为结晶水(OH_2)的弯曲振动带 δ_{OH_2} 。结晶水在 3520 cm^{-1} 附近还有一吸收带, 但本文研究样品中均未出现, 可能是被 $3400\sim 3500\text{ cm}^{-1}$ 沸石水、吸附水的强吸收带所掩盖。在海泡石结构中, 沸石水、吸附水含量高于结晶水, 因此, 沸石水和吸附水复合带强度大于结晶水吸收带强度, 这与“红外谱带吸收带的强度与引起该振动的基团的含量多少成正比”^[2]是一致的。

前人^[11]认为位于 3350 cm^{-1} 附近的谱带是与水-水氢键有关, 根据这一观点, 本文将 $3249\sim 3271\text{ cm}^{-1}$ 归属为水-水氢键引起的振动带 $\nu_{\text{氢键}}$ 。

3 热液型和沉积型海泡石水的 IR 谱对比分析

由图 2、表 2 可以看出, 热液型和沉积型海泡石水的红外谱图存在明显差别。热液型海泡石(GS-02、QJ-13、QJ-18、HN-02)谱带分裂清晰, 各吸收带尖而锐; 而沉积型海泡石

(SN3、QJS) 谱带相对较弱, 某些谱带发生复合, 绝大多数吸收带强度均不及热液型海泡石, 某些吸收带有加宽的趋势。

反映海泡石结构中 $\nu_{\text{Mg-OH}}$ 的吸收带以及反映海泡石中 Al 替代 Mg 占据八面体空隙的吸收带 $\nu_{\text{Al-OH}}$ 在热液型和沉积型海泡石中具有明显的区别。在热液型海泡石中, $\nu_{\text{Mg-OH}}$ 的 3680 cm^{-1} 吸收带清晰, 而 $\nu_{\text{Al-OH}}$ 的 $3602 \sim 3625 \text{ cm}^{-1}$ 吸收带很弱, 反映了在热液型海泡石中有非常少的 Al 替代 Mg。而在沉积型海泡石中, 情况恰恰相反, 3680 cm^{-1} 吸收带很弱, $3602 \sim 3625 \text{ cm}^{-1}$ 吸收带清晰, 反映了在沉积型海泡石中有大量的 Al 替代 Mg 占据八面体空隙。以上结果与化学成分分析结果“热液型海泡石富 Mg、沉积型海泡石富 Al”^[3] 是一致的。

反映海泡石结构中 ν_{OH_2} 的 3560 cm^{-1} 吸收带热液型海泡石强于沉积型海泡石, 这与化学成分分析结果“热液型海泡石 H_2O^+ 含量高于沉积型海泡石”是一致的。

4 结构稳定性的指示作用

海泡石热相变研究结果^[12]表明: 室温~ $300 \text{ }^\circ\text{C}$, 整个结构未产生大的变化, 为海泡石相; $300 \sim 800 \text{ }^\circ\text{C}$, 随结晶水的脱出, 结构发生折叠和局部的层垮塌, 形成折叠海泡石相和类滑石相; $> 800 \text{ }^\circ\text{C}$, 逐渐转变为顽火辉石相。为了验证上述结论, 本文以 QJ-18 样品为例, 进行了加热样品的 IR 谱分析(表 3)。热处理方法是: 分别在 $200 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 $300 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 $400 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 $500 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 $600 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 $700 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 $800 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 $900 \text{ }^\circ\text{C}$ 和 $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ 下各恒温 1 小时, 样品取出后置于干燥器中, 冷却至室温待用; IR 谱分析条件同天然样品。红外谱图的变化特征与热相变过程非常吻合, 具有明显的指示结构稳定性的作用。

表 3 热处理海泡石中水的红外谱带位置及其归属

Table 3 Frequencies and assignments of infrared bands of water in heated sepiolite

范围 cm^{-1}	红外谱带归属	25 $^\circ\text{C}$	200 $^\circ\text{C}$	300 $^\circ\text{C}$	400 $^\circ\text{C}$	500 $^\circ\text{C}$	600 $^\circ\text{C}$	700 $^\circ\text{C}$	800 $^\circ\text{C}$
高频区 3700~ 3000	$\nu_{\text{Mg-OH}}$	3686w	3688w	3680w	3668m	3668m	3668m	3668m	3668m
	$\nu_{\text{Al-OH}}$	3611sh	3613wsh	3600wsh	3598m				
	ν_{OH_2}	3572s	3571s	3563s	3562wsh	3583wsh			
	$\nu_{\text{氢键}}$	3257sh	3265wsh	3260sh	3262wsh				
	$\nu_{\text{H}_2\text{O}}$	3415s	3439m	3417m	3439ms	3441m	3441m	3455m	3440m
中频区 1700~ 1600	$\delta_{\text{H}_2\text{O}}$	1662m	1661m	1659m	1660wsh	1656wsh	1655m	1631m	1631m
	δ_{OH_2}	1630w	1631sh	1615sh	1613s	1631w			
低频区 700~ 600	$\rho_{\text{Al-OH}}$	689s	690s	690s	690s	688s	688s	688s	686s
	$\rho_{\text{Mg-OH}}$	642s	643s	646s	620m	635m	640m	637m	637m

注: ν —伸缩振动; δ —弯曲振动; ρ —摆动; s—强; m—中等; w—弱; sh—肩; vw—很弱; wsh—弱肩

室温~ $300 \text{ }^\circ\text{C}$, 红外谱带变化不大(表 3、图 3), 主要是沸石水的红外吸收带(3415 cm^{-1} 土、 1630 cm^{-1} 土)逐渐变弱, 而结晶水(OH_2)、结构水(OH)吸收带变化很小, 反映海泡石整个结构变化不大。大于 $400 \text{ }^\circ\text{C}$, 由于沸石水已完全脱出, 结晶水也已脱出约 $1/2$ ^[12], 红外谱图

发生显著的变化,高频区结构水(OH)吸收带强度显著增大(3680w 转变为 3668m, 3600wsh 转变为 3598m),结晶水吸收带强度大幅度减弱(3563s 转变为 3562wsh, 3562sh 转变为 3262wsh);中频区(图3)水的弯曲振动带形状由300℃时沸石水的吸收强度大于结晶水演变到400℃时的结晶水吸收强度远大于吸附水。图3逼真地指示出相变过程中水的变化过程:300℃以下,表面吸附水、沸石水含量大于结晶水;300~400℃,随着沸石水的完全脱出,虽然约1/2的结晶水也已脱出,但结晶水的相对含量反而增加了,吸收强度也显著增加。正是由于沸石水的完全脱出以及结晶水的部分脱出,使得海泡石结构通道中沸石水、结晶水的支撑作用消失,造成结构的不稳定,逐渐开始发生结构折叠和层垮塌。500℃时,结晶水的吸收带已很弱,说明绝大部分结晶水已脱出;600~800℃时,中频区水的弯曲振动带呈对称状,只有少量表面吸附水的吸收带,结晶水的吸收带消失,说明结晶水已完全脱出;正是由于结晶水的干扰消失了,结构水的吸收带强度反而有所增大;折叠海泡石相和类滑石相逐渐扩大^[13],但顽火辉石相并未形成。

900~1000℃,红外谱图再次发生显著变化,OH的所有吸收带消失,出现了1013、960、930、857、728、683、646、540、460、407 cm^{-1} 等吸收带,表现为顽火辉石的谱图特征^[8],且吻合较好,说明海泡石已转变为顽火辉石。

25~1000℃,在3400~3500 cm^{-1} 处均出现了KBr吸附水的吸收带,这是由于该测试样品是在大气环境下制得的,KBr具有强吸水性,因此,KBr吸附水的吸收带在各温度下出现是很自然的现象。

5 结 语

(1) 经过对热液型和沉积型海泡石中水的红外谱图的仔细分析,对每个谱带进行了归属,即:高频区3680 cm^{-1} 为Mg-OH吸收带 $\nu_{\text{Mg-OH}}$, 3625 cm^{-1} 为Al-OH吸收带 $\nu_{\text{Al-OH}}$, 3560 cm^{-1} 为结晶水吸收带 ν_{OH_2} , 3260 cm^{-1} 为水-水氢键吸收带 $\nu_{\text{氢键}}$, 3404 cm^{-1} 为沸石水、吸附水吸收带 $\nu_{\text{H}_2\text{O}}$ 。中频区1640~1660 cm^{-1} 为沸石水、吸附水弯曲振动带 $\delta_{\text{H}_2\text{O}}$, 1615~1630 cm^{-1} 为结晶水弯曲振动带 δ_{OH_2} ;低频区690 cm^{-1} 为Al-OH摆动带 $\rho_{\text{Al-OH}}$, 642 cm^{-1} 为Mg-OH摆动带 $\rho_{\text{Mg-OH}}$ 。同时发现,热液型

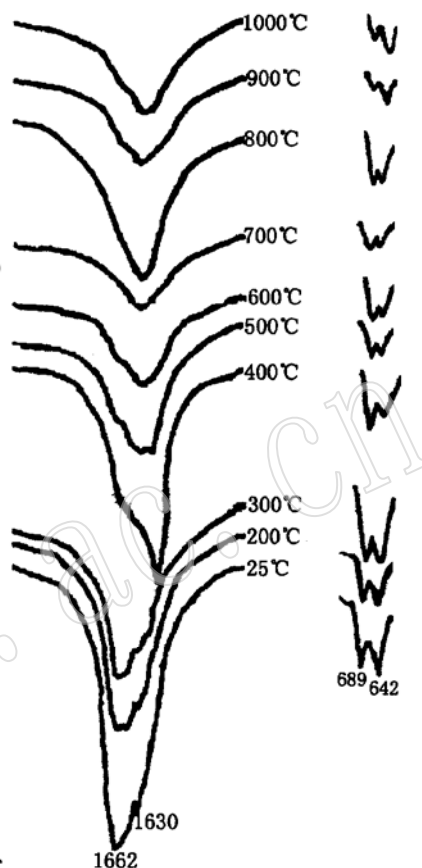


图3 热处理海泡石中水的IR弯曲振动带

Fig. 3 IR bending vibration bands of water in heated sepiolite

测试单位及测试者:西南工学院 宋功保

海泡石 $\nu_{\text{Mg-OH}}$ 吸收带强于沉积型海泡石, 而 $\nu_{\text{Al-OH}}$ 吸收带热液型海泡石弱于沉积型海泡石。

(2) 热处理海泡石水的红外谱图的变化特征能很好地与海泡石热相变的结论相吻合, 因此具有指示海泡石结构稳定性的作用。

参 考 文 献

- 1 王 澐, 潘兆楹, 翁玲宝. 系统矿物学(中). 北京: 地质出版社, 1984, 419~ 422.
- 2 闻 轲等. 矿物红外光谱学. 重庆: 重庆大学出版社, 1988, 89~ 95.
- 3 宋功宝等. 海泡石的化学成分研究. 西南工学院学报, 1997, 12(3): 38~ 42.
- 4 张惠芬, 王辅亚, 冯 璜等. 硅藻土中水的红外光谱和脱水—重新吸水过程研究. 岩石矿物学杂志, 1997, 16(增刊): 119~ 124.
- 5 郑自立等. 苏皖凹凸棒石矿物红外光谱特征研究. 岩石学报, 1990, (2): 80~ 85.
- 6 王名琴等. 苏北凹凸棒石海泡石粘土红外吸收光谱特征研究. 地质实验室, 1985, 1(2).
- 7 Serna C et al. Hydroxyl groups and water in palygorskite. Amer. Minerals, 1977, 62: 787~ 792.
- 8 Hayashi H. Infrared study of sepiolite and palygorskite on heating. 1969, Am. Miner., 54: 1613~ 1624.
- 9 章淑华. 用红外光谱法研究海泡石的热相变. 矿物学报, 1985, 5(3): 234~ 238.
- 10 Ahlrichs Nagata J L et al. Structure hydroxyl in sepiolite. Clays and Clay Minerals, 1975, 23: 119~ 124.
- 11 法默 V C. 矿物的红外光谱. 北京: 科学出版社, 1982, 262~ 280.
- 12 Hirishi Nagata et al. On dehydration of bound water of sepiolite. Clays and Clay Minerals, 1974, 22: 285~ 293.
- 13 宋功宝, 张建洪, 彭同江等. 海泡石相变的粉晶 X 射线衍射研究. 现代地质, 1998, 12(2): 204~ 209.

Infrared Spectrum of Water in Sepiolite and Its Role of Indicating Structural Stability

Song Gongbao¹ Zhang Jianhong² Guo Ying² Wan Pu¹ Peng Tongjiang¹ Dong Faqin¹
(1. Southwest Institute of Technology, Mianyang 621002; 2. China University of Geosciences, Beijing 100083)

Key words: sepiolite; infrared spectrum; structure hydroxyl; water of crystallization; zeolite water; adsorption water; assignment; structural stability

Abstract

Based on analyzing the character of infrared spectrum of water in the sepiolite structure, this paper assigned every infrared band of structure hydroxyl (OH), water of crystallization (OH₂) and zeolite water (H₂O). In high frequency area (3700~ 300 cm⁻¹), the Mg-OH stretching absorption band $\nu_{\text{Mg-OH}}$ is around 3 6 8 0 cm⁻¹, the Al-OH stretching adsorption

(下转第94页)

(上接第 86 页)

band $\nu_{\text{Al-OH}}$ is around 3625 cm^{-1} , the stretching absorption band ν_{OH_2} of crystal water OH_2 is around 3560 cm^{-1} , the band $\nu_{\text{H}_2\text{O}}$ of zeolite water and adsorption water H_2O is around $3400\sim 3500 \text{ cm}^{-1}$, and the band around 3260 cm^{-1} is the band $\nu_{\text{H_bound}}$ of hydrogen bond among water. In middle frequency area ($1700\sim 1600 \text{ cm}^{-1}$), the band around $1640\sim 1600 \text{ cm}^{-1}$ is the bending vibration band $\delta_{\text{H}_2\text{O}}$ of zeolite water and adsorption water, and band around $1615\sim 1630 \text{ cm}^{-1}$ is the bending vibration band δ_{OH_2} of crystal water. In low frequency are ($700\sim 600 \text{ cm}^{-1}$), the band around 690 cm^{-1} is the librating band $\rho_{\text{Al-OH}}$ of Al-OH , and the band around 642 cm^{-1} is the librating band $\rho_{\text{Mg-OH}}$ of Mg-OH . Moreover, the authors have studied the difference in infrared spectra between hydrothermal sepiolite and sedimentary sepiolite, and found that $\nu_{\text{Mg-OH}}$ of hydrothermal sepiolite is stronger than that of sedimentary sepiolite, while $\nu_{\text{Al-OH}}$ of hydrothermal sepiolite is weaker than that of sedimentary sepiolite. By analyzing infrared spectrum of heated sepiolite, it is found that the variation character of infrared spectrum of heated sepiolite is consistent with the phase change. Finally, the authors point out that infrared spectrum of water in the sepiolite plays the role of indicating structural stability.